

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-266327

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 29/06

(21)Application number : 08-099095

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1996

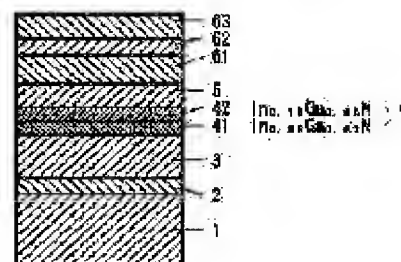
(72)Inventor : ASAMI SHINYA  
KOIKE MASAYOSHI

## (54) GROUP III NITRIDE CHEMICAL COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the defect of the crystals of a light emitting layer by arranging an n conduction type intermediate layer that alleviates the change of lattice constant between the light emitting layer that comprises group III nitride semiconductor and an adjacent n layer.

**SOLUTION:** On an AlN buffer layer 2 on a sapphire substrate 1, a high carrier density n<sup>+</sup> layer 3 that comprises an Si doped GaN, and a first intermediate layer 41 that comprises an Si doped In<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>N are formed sequence. A second intermediate layer 42 that comprises an Si doped In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N, a light emitting layer 5 that comprises an In<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N doped with each of Zn and Si, and a p conduction type clad layer 61 that comprises a Mg doped Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>N are formed. The composition ratio of the In of an intermediate layer 4 can be increased from 0 to 0.20 gradually as the position approaches from the n<sup>+</sup> layer 3 to the light emitting layer 5. The composition ratio can be changed continuously regarding the multiple layers of two or more. As the intermediate layer to alleviate the change of the lattice constant is arranged between the light emitting layer and the n layer, the crystallization of the light emitting layer is improved, the intensity of light emission is increased and the deterioration of an element is prevented.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.12.2001  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3341576  
[Date of registration] 23.08.2002  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-00316  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.01.2002  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-266327

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
29/06			29/06	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-99095

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地

(72)発明者 浅見 慎也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

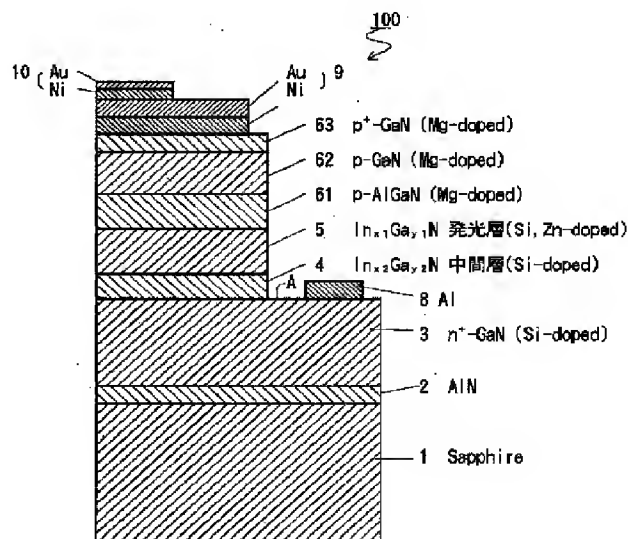
(74)代理人 弁理士 藤谷 修

(54)【発明の名称】 3族窒化物化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【課題】青色発光素子の発光強度の増加及び素子寿命の長期化

【解決手段】p伝導型のクラッド層6 1とn<sup>+</sup>層3との間に発光層5が形成されている。発光層5とn<sup>+</sup>層3との間にそれらの格子不整合を緩和する中間層4が形成されている。中間層4の存在により発光層5の結晶性が改善され、発光強度が増加した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】3族窒化物半導体から成る発光層と発光層に接合するn層とp層とを有する発光素子において、前記発光層と前記n層との間に、前記発光層と前記n層との間の格子定数の変化を緩和する組成比のn伝導型の中間層を設けたことを特徴とする3族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項2】前記中間層は、前記n層から前記発光層にかけて、格子定数を段階的に変化させる組成比の複層で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項3】前記中間層は、前記n層から前記発光層にかけて、格子定数を連続して変化させる組成比分布で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項4】前記発光層と前記中間層は4元素の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )であり、前記中間層の組成比は前記発光層のバンド幅よりも広く、前記発光層の格子定数とほぼ一致させた格子定数を有する組成比に選択されていることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項5】前記発光層は3元素の $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$  ( $0 \leq x_1 \leq 1$ )であり、前記n層はGaNであり、前記中間層は3元素の $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$  ( $0 \leq x_2 \leq x_1 \leq 1$ )であることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項6】前記発光層は3元素の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )であり、前記n層はGaNであり、前記中間層のインジウム(In)の組成比を発光層に近づくに連れて発光層のインジウム(In)の組成比に近くなるように段階的又は連続的に変化させたことを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物化合物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は3族窒化物半導体を用いた半導体素子に関する。特に、素子特性や信頼性に優れた半導体素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、青色や短波長領域の発光素子の材料としてAlGaInN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が低いこと、光の3原色の1つである青色及び緑色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】AlGaInN系半導体においても、Mgをドーピングして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できる。この結果、AlGaNのp層と、ZnとSiドーピングのInGaNの発光層と、GaNのn層とを用いたダブルヘテロ構造を有する発光ダイオード(LED)が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記LEDでは、InGaNから成る発光層がGaNから成るn層の上に

直接積層されているため、両層の構成材料の組成比の違いから格子不整合が起こり、発光層に結晶欠陥が生じる。この結果、発光層からの発光の発光効率は低下する。更に、素子の劣化を引き起こして素子寿命は短くなり、信頼性に欠ける。

【0005】そこで本発明の目的は、発光層の結晶欠陥を減少させることで、発光強度を増加させると共に素子寿命を長期化することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための請求項1の発明は、3族窒化物半導体から成る発光層と発光層に接合するn層とp層とを有する発光素子において、発光層とn層との間に、発光層とn層との間の格子定数の変化を緩和する組成比のn伝導型の中間層を設けたことである。

【0007】請求項2の発明は、中間層をn層から発光層にかけて、格子定数を段階的に変化させる組成比の複層で形成したことを特徴とし、請求項3の発明は、中間層をn層から発光層にかけて、格子定数を連続して変化させる組成比分布で形成したことを特徴とする。

【0008】又、請求項4の発明は、発光層と中間層を4元素の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )で形成し、中間層の組成比を発光層のバンド幅よりも広く、発光層の格子定数とほぼ一致させた格子定数を有する組成比に選択したことを特徴とする。又、請求項5の発明は、発光層を3元素の $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$  ( $0 \leq x_1 \leq 1$ )とし、n層はGaNであり、中間層は3元素の $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$  ( $0 \leq x_2 \leq x_1 \leq 1$ )であることを特徴とする。さらに、請求項6の発明は、発光層は3元素の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )であり、n層はGaNであり中間層のインジウム(In)の組成比を発光層に近づくに連れて発光層のインジウム(In)の組成比に近くなるように段階的又は連続的に変化させたことを特徴とする。

## 【0009】

【発明の作用及び効果】発光層とn層との間にそれらの格子定数の変化を緩和するための中間層を設けたために、発光層の結晶性が向上した。この結果、発光強度が増加し、素子の劣化が防止され素子寿命が長くなった。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 第1実施例

図1は本願実施例の発光素子100全体図を示す。図2は、中間層41、42の詳細を示す。発光素子100は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に $0.05\mu\text{m}$ のAlNバッファ層2が形成されている。

【0011】そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約 $4.0\mu\text{m}$ 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコン(Si)ドーピングGaNから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層3、膜厚約 $10\text{nm}$ 、

電子濃度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のシリコン(Si)ドーパの  $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  から成る第1中間層41、膜厚約10nm、電子濃度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のシリコン(Si)ドーパの  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  から成る第2中間層42、膜厚約100nm、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が、それぞれ、 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  にドーパされた  $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$  から成る発光層5、膜厚約100nm、ホール濃度  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム(Mg)濃度  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  ドーパの  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  から成るp伝導型のクラッド層61、膜厚約200nm、ホール濃度  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のマグネシウム(Mg)濃度  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  ドーパのGaNから成る第1コンタクト層62、膜厚約50nm、ホール濃度  $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のマグネシウム(Mg)濃度  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  ドーパのGaNから成るp<sup>+</sup>の第2コンタクト層63が形成されている。そして、第2コンタクト層63の上面全体にNi/Auの2重層からなる透明電極9が形成されその透明電極9の隅の部分にNi/Auの2重層からなるボンディングのためのパッド10が形成されている。又、n<sup>+</sup>層3上にはAlから成る電極8が形成されている。

【0012】次に、この構造の半導体素子の製造方法について説明する。上記発光素子100は、有機金属気相成長法(以下MOVPE)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、キャリアガス( $\text{H}_2$ )、トリメチルガリウム( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMI」と記す)、シラン( $\text{SiH}_4$ )とシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) (以下「 $\text{CP}_2\text{Mg}$ 」と記す)である。

【0013】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とし、単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧で $\text{H}_2$ を流速2liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。

【0014】次に、温度を400℃まで低下させて、 $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分で約90秒間供給してAlNのバッファ層2を約0.05 $\mu\text{m}$ の厚さに形成した。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを $20 \times 10^{-8}$ モル/分で40分導入し、膜厚約4.0 $\mu\text{m}$ 、電子濃度  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、シリコン濃度  $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のシリコン(Si)ドーパGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した。

【0015】上記の高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3を形成した後、続いて温度を900℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $0.2 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $1.0 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスで0.86ppmに希釈されたシランを $2 \times 10^{-8}$ モル/分で3分導入し、膜厚約10nm、濃度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のシリコンドーパの  $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  から成る第1中間層41を形成した。

【0016】続いて温度を840℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $0.2 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $1.5 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスで0.86ppmに希釈されたシランを $2 \times 10^{-8}$ モル/分で3分導入し、膜厚約10nm、濃度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のシリコンドーパの  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  から成る第2中間層42を形成した。

【0017】続いて、温度を800℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $0.2 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $1.6 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを $10 \times 10^{-8}$ mol/分で、DEZを $2 \times 10^{-4}$ モル/分で、30分間供給して厚さ100nmのシリコンと亜鉛が、それぞれ、 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  にドーパされた  $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$  から成る発光層5を形成した。

【0018】続いて、温度を1100℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-5}$ モル/分で6分間導入し、膜厚約100nmのマグネシウム(Mg)ドーパの  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  から成るクラッド層61を形成した。クラッド層61のマグネシウム濃度は  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  である。この状態では、クラッド層61は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0019】次に、温度を1100℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-5}$ モル/分で1分間導入し、膜厚約200nmのマグネシウム(Mg)ドーパのGaNから成る第1コンタクト層62を形成した。第1コンタクト層62のマグネシウム濃度は  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  である。この状態では、第1コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0020】次に、温度を1100℃に保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20liter/分、 $\text{NH}_3$ を10liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $4 \times 10^{-5}$ モル/分で3分間導入し、膜厚約50nmのマグネシウム(Mg)ドーパのGaNから成るp<sup>+</sup>の第2コンタクト層63を形成した。第2コンタクト層63のマグネシウム濃度は  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  である。この状態では、第2コンタクト層63は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0021】次に、反射電子線回折装置を用いて、第2コンタクト層63、第1コンタクト層62、クラッド層61に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、資料電流1 $\mu\text{A}$ 、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60 $\mu\text{m}$ φ、真空度 $5.0 \times 10^{-9}$ Torrである。この電子線の照射により、第2コンタクト層63、第1コンタクト層62、クラッド層61は、それぞれ、ホール濃度  $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率2 $\Omega\text{cm}$ 、1 $\Omega\text{cm}$ 、0.7 $\Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0022】続いて図3～図5に示すように、n<sup>+</sup>層3の電極8を形成するために、第2コンタクト層63、第

1コンタクト層62、クラッド層61、発光層5、第2中間層42、第1中間層41の一部を、エッチングにより除去した。次に、一様にNi/Auの2層を蒸着し、フォトレジストの塗布、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程を経て、第2コンタクト層63の上に透明電極9を形成した。そして、その透明電極9の一部にNi/Auの2層を蒸着してパッド10を形成した。一方、 $n^+$ 層3に対しては、アルミニウムを蒸着して電極8を形成した。その後、上記のごとく処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示す構造の発光ダイオードを得た。この発光素子は駆動電流20mAで発光ピーク波長430nm、発光強度2000mcdであった。従来構造のLEDに比べて発光強度は2倍になった。

【0023】上記実施例では第1中間層41のインジウム(In)の組成比を0.08とし、第2中間層42のインジウム(In)の組成比を0.15としたが、 $n^+$ 層3から発光層5に近づくに連れて、中間層4のインジウム(In)の組成比を0から0.20に順次、増加させても良い。この時、2段以上の複層でも、連続的に組成比を変化させても良い。さらに、4元素の化合物半導体を用いると、バンドギャップと格子定数とをそれぞれ独立に変化させることができる。よって、InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>の発光層5に対して、InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>よりもバンドギャップが広く、格子定数を発光層5の格子定数にほぼ一致させた組成比のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1)を中間層4として用いても良い。又、この中間層4を、 $n^+$ 層3の格子定数に等しい格子定数とする組成比のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1)から成る第1中間層と、発光層5の格子定数に等しい格子定数とする組成比のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1)から成る第2中間層との2層構造としても良い。さらに、第1中間層から第2中間層の間に、格子定数を第2中間層に順次接近させる1層以上の層を介在させても良い。又、 $n^+$ 層3から発光層5に向けて、格子定数が連続的に変化するよう4元素化合物の組成比を連続的に変化させても良い。発光層5はInGa<sub>x</sub>N、 $n^+$ 層3はGa<sub>y</sub>Nとしたが、これらの層も、4元素のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1)とし、それらの層の間に上述した構成の4元素のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1)から成る中間層を設けても良い。

【0024】又、中間層4、 $n^+$ 層3のシリコン濃度

は、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ が望ましい。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であると高抵抗となり、 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上であると結晶性が低下し望ましくない。中間層4の厚さは0.5nm～50nmが望ましい。0.5nm以下であると層を均一に形成できなくなり、50nm以上であると発光効率が低下し望ましくない。又、 $n^+$ 層3の厚さは、0.5μm～10μmが望ましい。0.5μm以下であると、エッチングして $n^+$ 層3を露出させて、 $n^+$ 層3に対する電極の形成が困難となり、10μm以上であるとクラックが入り望ましくない。又、発光層5のシリコン濃度及び亜鉛濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ が望ましい。濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ より低下すると発光強度が低下し、濃度が $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上となると結晶性が低下するために望ましくない。

【0025】又、上記実施例では発光層5に単一層を用いたが、単一量子井戸構造(QW)や多重量子井戸構造(MQW)を用いても良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの中間層の詳細を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【符号の説明】

100…発光素子

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度 $n^+$ 層

4, 41, 42…中間層

5…発光層

61…クラッド層

62…第1コンタクト層

63…第2コンタクト層

9…透明電極

8…電極

10…パッド

